

特開平9-12769

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>C08K 3/34  
9/04  
C08L 47/00  
101/00

識別記号

KAH  
KCP  
LKC

F I

C08K 3/34  
9/04  
C08L 47/00  
101/00KAH  
KCP  
LKC

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全8頁)

(21) 出願番号

特願平7-188648

(22) 出願日

平成7年(1995)6月30日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 臼杵 有光

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 加藤 誠

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 岡田 茜

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

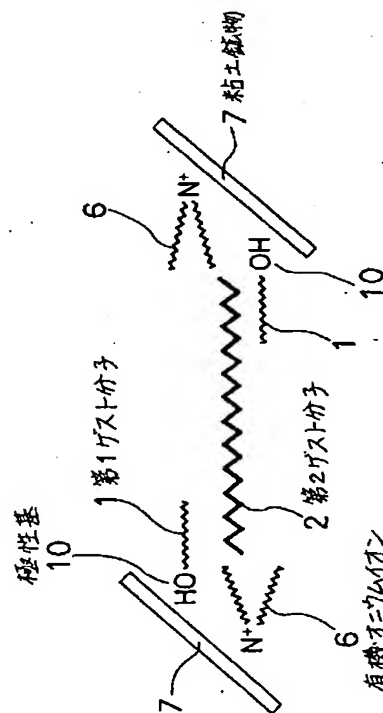
(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54) 【発明の名称】 粘土複合材料及びその製造方法、並びにブレンド材料

(57) 【要約】

【目的】 多種多様の極性の低いポリマーの中に粘土鉱物を分子レベルで均一に分散させることができる粘土複合材料及びその製造方法、並びに粘土鉱物のブレンド材料を提供すること。

【構成】 炭素数6以上の有機オニウムイオン6で有機化された粘土鉱物7と、分子長が有機オニウムイオンと同じかそれよりも小さく、且つその分子内の極性基10が粘土鉱物7と水素結合している第1ゲスト分子1と、分子長が有機オニウムイオンよりも大きく、且つその分子内に極性基を有しない第2ゲスト分子2とよりなる。第1ゲスト分子1及び第2ゲスト分子2は、少なくともその一部が粘土鉱物7の層間に介入している。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数6以上の有機オニウムイオンで有機化された粘土鉱物と、分子長が上記有機オニウムイオンと同じかそれよりも小さく、且つその分子内の極性基が上記粘土鉱物と水素結合している第1ゲスト分子と、分子長が上記有機オニウムイオンよりも大きく、且つその分子内に極性基を有しない第2ゲスト分子とよりなり、上記第1ゲスト分子及び第2ゲスト分子は、少なくともその一部が上記粘土鉱物の層間に介入していることを特徴とする粘土複合材料。

【請求項2】 請求項1において、上記粘土鉱物の層間には、上記第1ゲスト分子全量の10重量%以上が介入していることを特徴とする粘土複合材料。

【請求項3】 請求項1又は2において、上記第1ゲスト分子の極性基は、水酸基、ハロゲン基、カルボキシル基、チオール基、エポキシ基及びアミノ基のグループから選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする粘土複合材料。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項において、上記第2ゲスト分子は、分子量が1000～50000の非極性のオリゴマー又はポリマーであることを特徴とする粘土複合材料。

【請求項5】 粘土鉱物を、炭素数6以上の有機オニウムイオンと接触させることにより、上記粘土鉱物と上記有機オニウムイオンとの間にイオン結合を形成して上記粘土鉱物を有機化し、次いで、分子長が上記有機オニウムイオンと同じかそれよりも小さく、且つその分子内に極性基を有する第1ゲスト分子と、分子長が上記有機オニウムイオンよりも大きく、且つその分子内に極性基を有しない第2ゲスト分子とを、上記粘土鉱物に接触させることにより、該第1ゲスト分子の極性基を上記粘土鉱物に水素結合させて上記粘土鉱物の表面を疎水化するとともに、上記粘土鉱物の層間に第2ゲスト分子の少なくとも一部を介入させることを特徴とする粘土複合材料の製造方法。

【請求項6】 請求項5において、上記有機化された粘土鉱物に対し、先ず上記第1ゲスト分子を接触させ、その後上記第2ゲスト分子を接触させることを特徴とする粘土複合材料の製造方法。

【請求項7】 請求項5において、上記有機化された粘土鉱物に対し、上記第1ゲスト分子と第2ゲスト分子とを同時に接触させることを特徴とする粘土複合材料の製造方法。

【請求項8】 請求項5～7のいずれか一項において、上記第1ゲスト分子及び／又は第2ゲスト分子は、溶媒に溶解した状態で、上記有機化された粘土鉱物に接触させることを特徴とする粘土複合材料の製造方法。

【請求項9】 請求項5～7のいずれか一項において、上記第1ゲスト分子及び／又は第2ゲスト分子は、熱により軟化又は溶融した状態で、上記有機化された粘土

物に接触させることを特徴とする粘土複合材料の製造方法。

【請求項10】 炭素数6以上の有機オニウムイオンで有機化された粘土鉱物と、分子長が上記有機オニウムイオンと同じかそれよりも小さく、且つその分子内の極性基が上記粘土鉱物と水素結合している第1ゲスト分子と、分子長が上記有機オニウムイオンよりも大きく、且つその分子内に極性基を有しない第2ゲスト分子とよりなり、上記第1ゲスト分子及び第2ゲスト分子は、少なくともその一部が上記粘土鉱物の層間に介入している粘土複合材料に、上記第2ゲスト分子と同種であるか、又は異種であるオリゴマー又はポリマーからなる樹脂材料を混合してなることを特徴とする粘土鉱物のブレンド材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、粘土複合材料に関するものであり、特に、極性の低いマトリクス中に粘土鉱物を分子レベルで分散させることができる、粘土複合材料及びその製造方法、並びに粘土鉱物のブレンド材料に関する。

## 【0002】

【従来技術】従来より、有機高分子材料の機械的特性を改良するために、粘土鉱物の添加、混合が検討されている。例えば、ナイロン、ビニル系高分子、エポキシなどの熱硬化性高分子、又はゴムに、粘土鉱物を分散させる方法がある（特開昭62-74957号公報等）。これらは、粘土鉱物を有機オニウムイオンで有機化し粘土層間でモノマーの重合を開始させる方法、粘土鉱物を成長種に組み込む方法、或いは粘土鉱物を重合物と混練してポリマーを層間に入れる方法である。

## 【0003】

【解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の粘土複合材料においては、粘土鉱物は、極性の低いポリマーとなじみが悪い。そのため、粘土鉱物の層間に極性の低いポリマーを入れて、層間を拡張させるのは、容易ではない。そのため、極性の低いポリマーに粘土鉱物を均一に分散させることは困難であった。

【0004】かかる問題に対処するべく、図2に示すごとく、極性の低いポリマーであるポリオレフィンポリマーの末端或いは側鎖にオニウム基960を導入して有機オニウムイオン96となし、この有機オニウムイオン96を用いて粘土鉱物97の有機化を行うことが考えられる（特開平1-198645号公報）。

【0005】しかし、ポリオレフィン末端へのオニウム基の導入は、化学的に非常に困難であり、容易ではない。また、粘土鉱物の層間にポリオレフィンを1段階で導入させようとしたため、層の膨潤は十分ではなかった。また、Giannelisらによれば、主鎖若しくは側鎖に極性基のないポリスチレンを用いた場合には、

層間にはポリスチレン分子が1層しか入ることができず、層間膨潤にも限界がある (E. P. Giannelisら, Chem. Mater. 5, 1694-1696 (1993))。

【0006】そこで、発明者らは極性の低いポリマー中に粘土鉱物を分子レベルで均一に分散させるべく、鋭意検討をした。そして、先願 (「粘土複合材料及びその製造方法」平成7年6月5日出願) において、図3に示すごとく、分子末端又は側鎖等の分子内に極性基910を有するオリゴマー等のゲスト分子91を、有機オニウムイオン96により有機化した粘土鉱物97の層間に導入することにより、これらを極性の低いポリマー中に均一に分散させることができることを開示した。

【0007】しかし、極性基を有するオリゴマー等のゲスト分子は、その種類が限定される。極性の低いポリマーによっては、相溶化するゲスト分子が存在しないものも多い。そのため、粘土鉱物を有機化しても、多種多様の極性の低いポリマーからなるマトリクスに粘土鉱物を均一に分散させることができない場合がある。

【0008】本発明はかかる従来の問題点を鑑み、多種多様の極性の低いポリマーの中に粘土鉱物を分子レベルで均一に分散させることができる粘土複合材料及びその製造方法、並びに粘土鉱物のブレンド材料を提供しようとするものである。

【0009】

【課題の解決手段】本発明は、炭素数6以上の有機オニウムイオンで有機化された粘土鉱物と、分子長が上記有機オニウムイオンと同じかそれよりも小さく、且つその分子内の極性基が上記粘土鉱物と水素結合している第1ゲスト分子と、分子長が上記有機オニウムイオンよりも大きく、且つその分子内に極性基を有しない第2ゲスト分子とよりなり、上記第1ゲスト分子及び第2ゲスト分子は、少なくともその一部が上記粘土鉱物の層間に介入していることを特徴とする粘土複合材料にある。

【0010】本発明において最も注目すべきことは、有機オニウムイオンにより有機化された粘土鉱物が、極性基を有する第1ゲスト分子と水素結合していること、粘土鉱物の層間に、極性基を有しない第2ゲスト分子と上記第1ゲスト分子との少なくとも一部が介入していること、及び上記第1ゲスト分子の分子長は有機オニウムイオンと同程度以下であり且つ上記第2ゲスト分子の分子長は有機オニウムイオンよりも大きいことである。

【0011】上記粘土鉱物は、炭素数6以上の有機オニウムイオンとイオン結合して有機化されている。炭素数が6未満の場合には、有機オニウムイオンの親水性が高まり、第1、第2ゲスト分子との相溶性が低下する。上記有機オニウムイオンとしては、例えば、ヘキシルアンモニウムイオン、オクチルアンモニウムイオン、2-エチルヘキシルアンモニウムイオン、ドデシルアンモニウムイオン、オクタデシルアンモニウムイオン、ジオクチ

ルジメチルアンモニウムイオン、トリオクチルアンモニウムイオン、又はジステアリルジメチルアンモニウムイオンを用いることができる。

【0012】粘土鉱物としては、ゲスト分子との接触面積が大きいものを用いることが好ましい。これにより、粘土鉱物の層間を大きく膨潤させることができる。具体的には、粘土鉱物の陽イオンの交換容量は、50~200ミリ等量/100gであることが好ましい。50ミリ等量/100g未満の場合には、オニウムイオンの交換が十分に行われず、粘土鉱物の層間を膨潤させることが困難な場合がある。一方、200ミリ等量/100gを越える場合には、粘土鉱物の層間の結合力が強固となり、粘土鉱物の層間を膨潤させることが困難な場合がある。

【0013】上記粘土鉱物としては、例えば、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バイデライト、ステブンスサイト、ノントロナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、パーミキュライト、ハロイサイト、又は膨潤性マイカがある。天然のものでも、合成されたものでもよい。

【0014】第1ゲスト分子は、主鎖及び/若しくは側鎖に1つ又は2つ以上の極性基を有している。極性基は、第1ゲスト分子の主鎖、側鎖又は末端に結合している。この中、極性基は第1ゲスト分子の末端に結合していることが好ましい。これにより、粘土鉱物の層間距離をより大きく膨潤させることができる。

【0015】本発明において、極性基とは、分子内で電子が局在しており、電荷の偏りが生じたものをいい、完全に分極したイオンは含まない。よって、オニウムイオンは、上記極性基には含まれない。上記極性基としては、例えば、水酸基 (OH)、ハロゲン基 (F, Cl, Br, I)、カルボキシル基 (COOH)、チオール基 (SH)、エポキシ基、又は一級、二級、若しくは三級のアミン (NH<sub>2</sub>, NH, N) であるアミノ基がある。

【0016】尚、イミノ基、フォスフォニル基、スルフォニル基等の分極の程度が相対的に強い基は、上記「極性基」の定義には一応該当するが、これらの基は本発明においては余り好ましくない。なぜなら、これらの基を含む第1ゲスト分子は溶媒への溶解性が小さく、また溶解するための高温安定性に欠けるからである。

【0017】上記第1ゲスト分子の分子長は、有機オニウムイオンと同じかそれよりも小さい。有機オニウムイオンの分子長よりも大きい場合には、第1ゲスト分子の入手が困難となる場合があり、また、極性の低いポリマーの中に相溶化する第1ゲスト分子の種類が限られるという問題がある。

【0018】上記第1ゲスト分子は、例えば、直鎖状若しくは分岐状の構造のオレフィン又はパラフィン、あるいは、直鎖状若しくは分岐状の構造で且つ主鎖及び/若しくは側鎖中に芳香環を有するオレフィン又はパラフィ

ンである。即ち、第1ゲスト分子は、例えば、1以上の極性基を有し、かつ、飽和若しくは不飽和の直鎖状又は分岐状の構造を有するものである。また、その主鎖及び／又は側鎖に、芳香環を含むこともある。

【0019】上記の極性基を有する第1ゲスト分子としては、例えば、ドデシルアルコール（炭素数12）、ステアリルアルコール（炭素数18）、ステアリン酸（炭素数18）、ステアリルクロライド（炭素数18）を用いることができる。また、両末端にOH、COOH、Cl、エポキシ基等の極性基を有するポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブレン、ポリブタジエン、又はこれらの水添物若しくは共重合体でもよい。これらの第1ゲスト分子は、有機オニウムイオンの分子長と同程度以下となるように選択して用いる。

【0020】上記第1ゲスト分子は、その混合割合が大きくなるに連れて、粘土鉱物の層間を広く拡張する傾向にある。第1ゲスト分子の混合割合は、有機化された粘土鉱物1重量部に対して、0.1重量部以上であることが好ましい。0.1重量部未満の場合には、層間の膨潤が不十分となるおそれがある。

【0021】上記第1ゲスト分子は、その極性基により、粘土鉱物と水素結合を形成している。そして、第1ゲスト分子は、少なくともその一部が粘土鉱物の層間に介入している。第1ゲスト分子の全てが層間に介入する必要はない。第1ゲスト分子全量の中、10重量%以上が介入すれば、層間は十分に膨潤する。一方、10重量%未満の場合には、層間の膨潤が不十分となるおそれがある。

【0022】次に、上記第2ゲスト分子は、極性基を有していない、極性の低いオリゴマー又はポリマーである。そして、第2ゲスト分子の分子長は、有機オニウムイオンよりも大きい。有機オニウムイオンの分子長と同じか又はそれよりも小さい分子長の場合には、粘土鉱物の層間の膨潤が不十分となるという問題がある。

【0023】上記第2ゲスト分子は、分子量が1000～500000の極性の低いオリゴマー又はポリマーであることが好ましい。1000未満の場合には、粘土鉱物の層間の膨潤が不十分となるおそれがある。一方、500000を越える場合には、溶媒に難溶となったり、軟化点又は融点が粘土鉱物の分解点以上となってしまうおそれがある。

【0024】上記第2ゲスト分子は、その混合割合が大きくなるに連れて、上記粘土鉱物の層間が膨潤する傾向にある。第2ゲスト分子の混合割合は、有機化された粘土鉱物1重量部に対して、0.1重量部以上であることが好ましい。0.1重量部未満の場合には、粘土鉱物の層間の膨潤が不十分となるおそれがある。上記第2ゲスト分子は、粘土鉱物の層間に、少なくともその一部が介入している。第2ゲスト分子のすべてが介入している必要はない。

【0025】上記粘土複合材料を製造する方法としては、例えば、粘土鉱物を、炭素数6以上の有機オニウムイオンと接触させることにより、上記粘土鉱物と上記有機オニウムイオンとの間にイオン結合を形成して上記粘土鉱物を有機化し、次いで、分子長が上記有機オニウムイオンと同じかそれよりも小さく、且つその分子内に極性基を有する第1ゲスト分子と、分子長が上記有機オニウムイオンよりも大きく、且つその分子内に極性基を有しない第2ゲスト分子とを、上記粘土鉱物に接触させることにより、該第1ゲスト分子の極性基を上記粘土鉱物に水素結合させて上記粘土鉱物の表面を疎水化するとともに、上記粘土鉱物の層間に第2ゲスト分子の少なくとも一部を介入させることを特徴とする粘土複合材料の製造方法がある。

【0026】本発明において最も注目すべきことは、粘土鉱物を有機オニウムイオンと接触させて有機化した後、第1、第2ゲスト分子と接触させることである。

【0027】先ず、上記粘土鉱物を有機オニウムイオンと接触させる方法としては、例えば、イオン交換法がある。このイオン交換法は、例えば、有機オニウムイオンを含む水溶液中に粘土鉱物を浸漬した後、該粘土鉱物を水洗して過剰な有機オニウムイオンを除去する方法である。

【0028】次に、第1、第2ゲスト分子を、有機化された粘土鉱物に接触させるに当たっては、両者を接触させる順序は問わない。即ち、両者を同時に投与して接触させても良く、いずれか一方を接触させた後に他者を接触させても良い。いずれの場合においても、結果的に同じ作用・効果が得られる。

【0029】そして、第1、第2ゲスト分子の接触法としては、例えば、①第1、第2ゲスト分子を溶媒に溶解した状態で、上記有機化された粘土鉱物に接触させる方法、②第1、第2ゲスト分子を熱により軟化又は熔融した状態で、上記有機化された粘土鉱物に接触させる方法がある。

【0030】前者の①の方法によれば、室温で第1、第2ゲスト分子を粘土鉱物の層間に介入させることができる。この方法において使用し得る溶媒としては、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン、ヘキサン、オクタン等の極性の低い溶媒がある。一方、後者の②の方法において、第1、第2ゲスト分子を軟化又は熔融させるためには、第1、第2ゲスト分子を軟化温度又は熔融温度と同じか又はそれよりも高い温度に加熱する。この加熱は、第1、第2ゲスト分子及び粘土鉱物が分解せず、安定に存在する程度の温度において行う。例えば、加熱温度は、250℃以下であることが好ましい。250℃を越える場合には、有機化された粘土鉱物が分解するおそれがある。

【0031】上記粘土複合材料は、そのまま複合材料として成形用材料、補強用材料、充填用材料等に使用する

ことができる。

【0032】また、上記粘土複合材料を種原料として、これに第2ゲスト分子と同種であるか、又は異種である樹脂材料をブレンドすることにより、粘土鉱物のブレンド材料とすることもできる。

【0033】即ち、かかるブレンド材料としては、例えば、炭素数6以上の有機オニウムイオンで有機化された粘土鉱物と、分子長が上記有機オニウムイオンと同じかそれよりも小さく、且つその分子内の極性基が上記粘土鉱物と水素結合している第1ゲスト分子と、分子長が上記有機オニウムイオンよりも大きく、且つその分子内に極性基を有しない第2ゲスト分子とよりなり、上記第1ゲスト分子及び第2ゲスト分子は、少なくともその一部が上記粘土鉱物の層間に介入している粘土複合材料に、上記第2ゲスト分子と同種又は異種のオリゴマー又はポリマーからなる樹脂材料を混合してなることを特徴とする粘土鉱物のブレンド材料がある。

【0034】上記ブレンド材料において、粘土鉱物の層間は更に拡大した状態とすることができる。また、層間が拡大した状態にあることが、粘土鉱物の均一な分散のためにも、より一層好ましい。層間隔を変化させるためには、例えば、上記樹脂材料と粘土鉱物との混合比を調節する。

【0035】上記樹脂材料としては、第2ゲスト分子と同種又は異種の樹脂を用いる。かかる樹脂材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリイソブレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリエステル等、極性が低いか若しくは非極性のポリマー又はオリゴマーがあるが、これらに限定されない。粘土鉱物のブレンド材料は、例えば、射出成形用材料、押出し成形用材料、プレス成形用材料、塗料用樹脂材料等に使用することができる。

【0036】

【作用及び効果】本発明の粘土複合材料においては、図1に示すごとく、粘土鉱物7が有機オニウムイオン6と結合して有機化されている。そのため、粘土鉱物7の層間に、ある程度のスペースが発生する。

【0037】また、粘土鉱物の層間には、第1、第2ゲスト分子1、2が介入している。第1ゲスト分子1は、極性基10を持つため、粘土鉱物7のシリケート基と水素結合して、粘土鉱物7の層間に留まる。このため、粘土鉱物7の層間は、疎水化される。疎水化された層間は、極性基を持たない第2ゲスト分子2となじみがよく、第2ゲスト分子を安定して留める。第2ゲスト分子2は、有機オニウムイオンよりも分子長が大きいいため、層間を著しく膨潤させる。

【0038】従って、粘土鉱物の層間は、従来と比べて著しく拡大し、無限に膨潤した無限膨潤状態となる。従って、本発明によれば、元来極性物質である粘土鉱物を、極性の低いポリマーからなるマトリクス中におい

て、分子レベルで均一に分散させることができる。更に、非極性のポリマーの中においても、十分に均一に分散させることができる。

【0039】また、粘土鉱物は、無限膨潤状態にあるため、その表面積は、従来の限定膨潤の場合に比べて著しく大きい。そのため、ガス又は液体（水、オイル等）に対する遮断性が高い。また、第1、第2ゲスト分子は、粘土鉱物の存在により、挙動が制限される。そのため、第1、第2ゲスト分子の絡み合いがほぐれにくくなる。それ故、粘土複合材料より製造された部材は、引っ張り強度、弾性率等の機械的強度が高くなる。また、耐クリープ性が向上する。

【0040】また、上記のごとく分子長が小さい第1ゲスト分子は、元来極性基を持つものが多い。また、元来極性基を持たないものであっても、分子長が小さいため、極性基の導入は容易である。一方、分子長が大きい第2ゲスト分子は、極性基を持たないため、極性基を導入する必要はない。それ故、分子長が大きい物質に極性基を導入するという難解な操作を回避することができる。従って、本発明においては、第1、第2ゲスト分子の入手、取扱が極めて容易である。また、多種多様のポリマー又はオリゴマーを第1、第2ゲスト分子として用いることができる。

【0041】次に、本発明の粘土複合材料の製造方法においては、先ず、粘土鉱物に有機オニウムイオンを結合させることによって、粘土鉱物を有機化している。これにより、粘土鉱物の層間に、ある程度のスペースが発生する。

【0042】次に、有機化された粘土鉱物に、第1、第2ゲスト分子を接触させると、上記の層間のスペースに、第1、第2ゲスト分子1、2が介入する。第1ゲスト分子1は極性基10を有する。そのため、粘土鉱物7と水素結合して、粘土鉱物7の層間に留まり、粘土鉱物7の層間を疎水化する。粘土鉱物7の極性により排除されることはない。そのため、粘土鉱物7の層間に介入した、極性の低い第2ゲスト分子2は、粘土鉱物の極性により排除されることはなく、層間に安定して留まる。

【0043】また、第2ゲスト分子2は、その分子長が有機オニウムイオン6よりも大きく、嵩高である。それ故、第2ゲスト分子が粘土鉱物の層間に留まることにより、層間が無制限に膨潤した無限膨潤状態となる。従って、本発明の製造方法によれば、極性の低いマトリクス中において、元来極性物質である粘土鉱物を、分子レベルで均一に分散させることができる、粘土複合材料を得ることができる。

【0044】次に、本発明の粘土鉱物のブレンド材料は、上記の粘土複合材料と樹脂材料とを混合したものである。そして、上記粘土複合材料は、粘土鉱物の層間が無限膨潤状態にある。そのため、極性が低いか又は極性のない樹脂材料からなるマトリックスにおいても、粘土

鉱物は、均一に分散する。また、上記ブレンド材料はかかる粘土複合材料を含有している。そのため、このブレンド材料を用いて作製した各種の成形部材は、引っ張り強度、弾性率等の機械的強度、及び耐クリープ性に優れている。

【0045】本発明によれば、多種多様の極性の低いポリマーの中に粘土鉱物を分子レベルで均一に分散させることができる粘土複合材料及びその製造方法、並びに粘土鉱物のブレンド材料を提供することができる。

【0046】

【実施例】

実施例 1

本発明の実施例に係る粘土複合材料について説明する。本例の粘土複合材料は、図 1 に示すごとく、炭素数 6 以上の有機オニウムイオン 6 で有機化された粘土鉱物 7 と、分子長が上記有機オニウムイオンと同じかそれよりも小さく、且つその分子内の極性基 10 が粘土鉱物 7 と水素結合している第 1 ゲスト分子 1 と、分子長が上記有機オニウムイオンよりも大きく、且つその分子内に極性基を有しない第 2 ゲスト分子 2 とよりなる。第 1 ゲスト分子 1 及び第 2 ゲスト分子 2 は、少なくともその一部が粘土鉱物 7 の層間に介入している。

【0047】粘土鉱物は、ナトリウム型モンモリロナイト（山形県産、イオン交換容量  $120\text{ meq}/100\text{ g}$ ）である。有機オニウムイオンは、ジステアリルジメチルアンモニウムイオンであり、その炭素数は 38 である。第 1 ゲスト分子はステアリン酸であり、その炭素数は 18 である。第 2 ゲスト分子は、液状ブチルゴム（ハードマン社製、商品名カレン 800）であり、その分子量は約 5000 である。

【0048】次に、上記粘土複合材料の製造方法について説明する。まず、モンモリロナイト 20.0 g を 80℃ の水 2000 ml に分散させた。次に、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド 21.0 g を 80℃ の水 1500 ml に溶解した。上記の分散液と溶解液とを

表 1

有機化した 粘土鉱物 (g)	第 1 ゲスト分子	第 2 ゲスト分子	粘土鉱物の 層間距離 (Å)
	ステアリン酸(g)	液状ブチルゴム(g)	
1.0	0	1.0	36.3
↑	0.1	↑	42.9
↑	0.5	↑	54.8
↑	1.0	↑	55.2
↑	2.0	↑	58.5
↑	1.0	0	44.0

【0054】実施例 3

本例の粘土複合材料は、第 1 ゲスト分子としてステアリルアルコールを用いたものである。第 1 ゲスト分子と第 2 ゲスト分子との混合割合を変えた。その他は、実施例

一氣に混合した。その沈澱物を 80℃ の水で 2 回洗浄して、ジステアリルジメチルアンモニウムイオンで有機化されたモンモリロナイトを得た。これを、以下、DSDM—モンモリロナイトという。

【0049】灼残法により求めた DSDM—モンモリロナイト中の無機含量は、54.2 重量%であった。X 線回折法により、DSDM—モンモリロナイトの層間距離を測定して、膨潤挙動を観察した。DSDM—モンモリロナイトの層間距離は、32.8 Å であった。

10 【0050】次に、溶媒としてのトルエン 20 g の中に、上記 DSDM—モンモリロナイト 1.0 g、ステアリン酸 0.5 g、及び液状ブチルゴム（ハードマン社製、商品名カレン 800）1.0 g を添加し、6 時間混合した。次に、減圧下においてトルエンを蒸発させた。これにより、粘土複合材料を得た。

【0051】X 線回折法により粘土複合材料におけるモンモリロナイトの層間距離を測定したところ、54.8 Å であった。このことから、ステアリン酸と液状ブチルゴムとを添加することにより、無添加の場合に比べて、モンモリロナイトの層間距離が拡大し、膨潤することがわかる。

【0052】実施例 2

本例の粘土複合材料は、第 1 ゲスト分子のステアリン酸と、第 2 ゲスト分子の液状ブチルゴム（ハードマン社製、商品名カレン 800）との混合割合を変化させて、添加したものである。有機化された粘土鉱物としては、実施例 1 の DSDM—モンモリロナイトを 1.0 g 用いた。その他の製法は、実施例 1 と同様である。粘土鉱物であるモンモリロナイトの層間距離を X 線回折法により測定した。その結果を表 1 に示した。同表より、第 1 ゲスト分子であるステアリン酸の添加量が増加するに連れて、モンモリロナイトの層間距離が大きくなることがわかる。

【0053】

【表 1】

2 と同様である。粘土鉱物であるモンモリロナイトの層間距離を X 線回折法により測定した。その結果を表 2 に示した。同表より、第 1 ゲスト分子であるステアリルアルコールを添加すると、モンモリロナイトの層間距離が

大きくなるのがわかる。

【0055】

【表2】

表2

有機化した 粘土鉱物 (g)	第1ゲスト分子	第2ゲスト分子	粘土鉱物の 層間距離 (Å)
	ステアリルアルコール(g)	液状ブチルゴム(g)	
1.0	0	1.0	36.3
↑	0.1	↑	42.4
↑	0.5	↑	53.5
↑	1.0	↑	52.9
↑	2.0	↑	57.0
↑	1.0	0	42.0

【0056】実施例4

本例の粘土複合材料は、第2ゲスト分子として液状ポリイソプレン（クラレ製、商品名クラプレンLIR-30）を用いた。この液状ポリイソプレンは、分子量が29000であり、官能基を有しない。液状ポリイソプレンの添加量は、1.0gである。その他は、実施例1と同様である。X線回折法により粘土複合材料における粘土鉱物（モンモリロナイト）の層間距離を測定した。その結果、層間距離は、55.9Åであった。

【0057】実施例5

本例の粘土複合材料は、第2ゲスト分子として液状ポリブタジエン（日本曹達製、商品名B-2000）を用いた。この液状ポリブタジエンは、分子量が1800~2200であり、官能基を有しない。液状ポリブタジエンの添加量は、1.0gである。その他は、実施例1と同様である。X線回折法により粘土複合材料における粘土鉱物（モンモリロナイト）の層間距離を測定した。その結果、層間距離は、59.2Åであった。

【0058】実施例6

本例の粘土複合材料は、有機化された粘土鉱物と、第1ゲスト分子と、第2ゲスト分子とを、1:1:10の混合割合（重量比）で混合したものである。粘土鉱物とし

ては、コープケミカル製膨潤性マイカを用いた。有機オニウムイオンとしては、ラウリルアミンアンモニウムイオン（炭素12）を用いた。第1ゲスト分子としては、ラウリン酸（炭素12）を用いた。第2ゲスト分子としては、ポリスチレン（分子量25000）を用いた。その他は、実施例1と同様である。

【0059】X線回折法により粘土複合材料における粘土鉱物（マイカ）の層間距離を測定した。その結果、層間距離は、120Å以上であった。一方、第1ゲスト分子であるラウリン酸を添加しない場合には、粘土鉱物の層間距離は、18Åと小さかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の粘土複合材料の説明図。

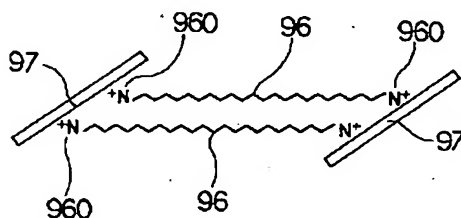
【図2】従来例の粘土複合材料の説明図。

【図3】他の従来例の粘土複合材料の説明図。

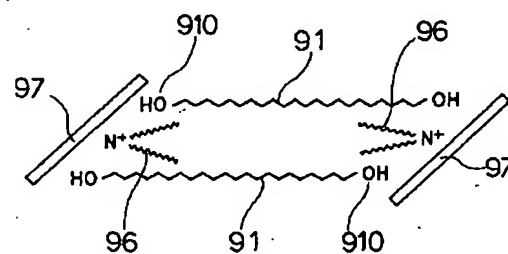
【符号の説明】

- 1... 第1ゲスト分子、
- 10... 極性基、
- 2... 第2ゲスト分子、
- 6... 有機オニウムイオン、
- 7... 粘土鉱物、

【図2】



【図3】



【図 1】

